

## JP7011043

Publication Title:

POLYSTYRENIC FOAMED GRANULE

Abstract:

Abstract of JP7011043

**PURPOSE:**To obtain polystyrenic foamed granules excellent in crack resistance, appearance characteristics and foaming gas holdability by dispersing butadiene polymer rubber particles containing polystyrenic resin small particles in the continuous phase of a polystyrenic resin in a flat state in the surface direction. **CONSTITUTION:**A rubber-modified polystyrenic resin comprising the continuous phase 3 of a polystyrenic resin and the dispersed phases of a butadiene resin 5 containing a polystyrenic resin 4 in a small particle state, the intrinsic viscosity of the continuous phase being 0.6-0.9 (at 30 deg.C in toluene) and the swelling index of the dispersed phases being 6.5-13.5 (at 25 deg.C in toluene), is melt-blended with a foaming agent in an extruder, held at a temperature of  $\geq 130$  deg.C under a pressure of 50-300kg/cm<sup>2</sup>G for 15min, extruded and subsequently cut into a granular shape to provide the objective polystyrenic foamed granules in which the dispersed phases are dispersed in a flat state in the direction of the cell membrane surface 2 and in plural layers in the cross section of thickness direction, and which has relations:  $a/c=0.1-0.2$  and  $b/a=10-70$  wherein (a) is the dimension of the dispersed phase in the thickness direction; (b) is its dimension in the surface direction; and (c) is the dimension of the cell membrane in the thickness direction.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11043

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 J 9/18

// C 0 8 L 25:00

識別記号

C E T

庁内整理番号

7310-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-110248

(22) 出願日 平成6年(1994)4月27日

(31) 優先権主張番号 特願平5-122143

(32) 優先日 平5(1993)4月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 金子 正道

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 木葉 勲

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内

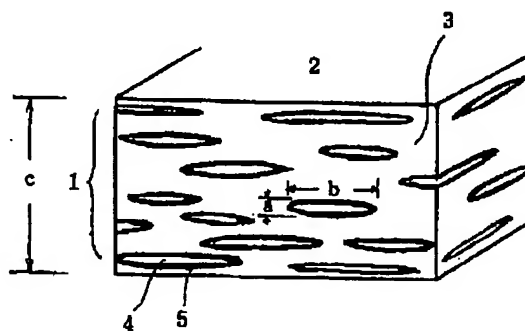
(74) 代理人 弁理士 野崎 鎮也

(54) 【発明の名称】 ポリスチレン系発泡粒子

(57) 【要約】

【構成】 ポリスチレン系樹脂の連続相に、ポリスチレン系樹脂が小粒子状に内包されたブタジエン系重合体ゴム粒子が発泡粒子の気泡膜の面方向に扁平状に分散しており、気泡膜を厚み方向の断面で見た時に、ゴム粒子が厚み方向に複数、層状に存在し、該ゴム粒子の気泡膜厚み方向の寸法 (a) と該ゴム粒子の気泡膜面方向の寸法 (b) と、気泡膜厚み寸法 (c) との関係が、 $a/c$  が  $0.0 \sim 0.2$  であり、 $b/a$  が  $10 \sim 70$  である発泡粒子とその製造法。

【効果】 耐割れ性が良好で、かつ外観特性が良く、発泡剤ガスの保持性が改良された発泡粒子を提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレン系樹脂の連続相に、ポリスチレン系樹脂が小粒子状に内包されたブタジエン系重合体ゴム粒子が分散したゴム変性ポリスチレン系樹脂から成る発泡粒子であって、前記ゴム粒子は発泡粒子の気泡膜の面方向に扁平状に分散しており、気泡膜を厚み方向の断面で見た時に、ゴム粒子が厚み方向に複数、層状に存在し、該ゴム粒子の気泡膜厚み方向の寸法(a)と該ゴム粒子の気泡膜面方向の寸法(b)と、気泡膜厚み寸法(c)との関係が、 $a/c$ が0.01以上、0.2以下であり、 $b/a$ が10以上、70以下であるポリスチレン系発泡粒子。

【請求項2】 発泡粒子の見掛け密度が0.014g/cm<sup>3</sup>以上、0.100g/cm<sup>3</sup>以下である請求項1記載のポリスチレン系発泡粒子。

【請求項3】 ゴム変性ポリスチレン系樹脂の連続相の30℃トルエン中での極限粘度が0.6以上0.9以下であり、該ゴム変性ポリスチレン系樹脂の25℃トルエン中でのゲル分の膨潤指数が6.5以上、13.5以下である請求項1または2項記載のポリスチレン系発泡粒子。

【請求項4】 ブタジエン系重合体ゴム粒子がスチレン-ブタジエンブロック共重合体あるいはポリブタジエンである請求項1～3いずれかに記載のポリスチレン系発泡粒子。

【請求項5】 連続相を形成するポリスチレン系樹脂がポリスチレンあるいはスチレン成分50wt%以上を含むスチレン共重合体である請求項1～4いずれかに記載のポリスチレン系発泡粒子。

【請求項6】 ブタジエン系重合体ゴム粒子が単一のポリスチレン系樹脂粒子を内包するコアシェル構造である請求項1～5いずれかに記載のポリスチレン系発泡粒子。

【請求項7】 ブタジエン系重合体ゴム粒子が、コアシェル構造のもの80wt%以上、サラミ構造のもの20wt%以下の混合粒子である請求項1～6いずれかに記載のポリスチレン系発泡粒子。

【請求項8】 ゴム変性ポリスチレン樹脂から発泡粒子を製造する方法であって、下記工程からなることを特徴とするポリスチレン系発泡粒子の製造方法。

(1) ポリスチレン系樹脂の連続相とブタジエン系ゴム粒子の分散相とから成るゴム変性ポリスチレン系樹脂であって、該連続相の30℃トルエン中での極限粘度が0.6以上0.9以下であり、該ブタジエン系ゴム粒子の25℃トルエン中での膨潤指数が6.5以上、13.5以下であるゴム変性ポリスチレン樹脂を、押出し機内で発泡剤と加熱溶融状態で混合し、溶融混合物を得る工程

(2) 前記溶融混合物を押出機内において、50kg/cm<sup>2</sup>G以上、300kg/cm<sup>2</sup>G以下の圧力で、

130℃以上の温度に15分以上保持し、発泡剤を含浸させたゴム変性ポリスチレン樹脂を得る工程

(3) 前記発泡剤を含浸させたゴム変性ポリスチレン樹脂を押出した後、切断し、粒状にすることによって発泡性粒子を得る工程

(4) 前記発泡性粒子を加熱する工程

ことからなるゴム変性ポリスチレン樹脂に発泡剤を含浸する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はゴム変性ポリスチレン樹脂から成る性能の改良された発泡粒子およびその製造方法に関する。更に詳しくは、耐割れ性が良好で、かつ外観特性が良く、発泡剤ガスの保持性が改良された発泡粒子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリスチレンから成る発泡粒子は、いろいろな形態に成形され、包装材、緩衝材などに広く使用されている。しかし、ポリスチレン発泡粒子成形体の割れ、欠け耐性は充分なものではなく、比較的重量の大きな包装貨物の緩衝材として使用すると、輸送中の衝撃で割れが発生し、衝撃が繰り返される場合には製品を損傷させる危険があった。衝撃による割れを防ぐため緩衝材の厚みを大きくすると梱包体寸法が大きくなり、輸送効率の低下を招いた。その解決策としてポリスチレンにブタジエン成分を添加した樹脂の発泡粒子を作ることが提起された。

【0003】 特開昭56-67344号公報にはポリスチレン中に非配向性のゴム粒子を分散させた樹脂から成る、耐衝撃性の改善された発泡粒子が示されている。しかし、ゴム粒子が非配向性であるため、ゴム粒子の変形がおこりにくいものであった。従って、発泡体を形成する薄い気泡膜中ではゴム粒子が気泡膜面から露出しやすく、特に発泡倍率の高い予備発泡粒子においてはゴム粒子の露出により発泡剤ガスの保持性は不十分なものであった。

【0004】 特開昭63-175043号公報には、スチレン-ブタジエンブロック共重合体をスチレンモノマー中に溶かした溶液を重合させて得た気泡サイズの均一なスチレン系重合体の発泡体が開示されている。また、特開平2-311542号公報にはスチレン可溶性ゴムをスチレンに溶解させ重合させて得た強度の改善されたスチレン系重合体の発泡体が開示されている。しかし、これらの発泡体では耐割れ性の改善についてはまだ不十分なものであった。即ち、発泡体の耐割れ性は、発泡体の圧縮強度や引張り伸び性、気泡構造等複数の物性因子で発現されるものであり、これらの物性は発泡体を構成する気泡膜中のゴム粒子の分散構造に依存するものである。

【0005】 特開平3-182529号公報にはハイイ

ンバクトポリスチレンと、水素添加したスチレン-ブタジエンのブロック共重合体とを機械的に混合した樹脂の発泡体が開示されている。しかし、該発泡体では機械的に混合したゴム成分を含むため混合されたゴム成分の分散が不十分であると、発泡体気泡膜のゴム成分分散が不均一になり、気泡が連通化しやすい。この傾向は特に高倍させた時には著しく、高倍発泡粒子は膨張力が低下するため、発泡粒子成形体には粒子間空隙が見られ、成形品の外観が劣るものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題を解決し、予備発泡後の発泡剤ガスの保持性が良く、高倍発泡させたものでも独立気泡率が高い発泡粒子であって、発泡粒子成形体とした時に耐割れ性が優れ、外観のよい成形体となる発泡粒子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリスチレン系樹脂の連続相に、ポリスチレン系樹脂が小粒子状に内包されたブタジエン系重合体ゴム粒子が分散したゴム変性ポリスチレン系樹脂から成る発泡粒子であって、該ゴム変性ポリスチレン系樹脂の連続相の極限粘度が0.6以上0.9以下であり、該ゴム変性ポリスチレン系樹脂のゲル分の膨潤指数が6.5以上、13.5以下であり、発泡粒子の見掛け密度が0.014g/cm<sup>3</sup>以上、0.100g/cm<sup>3</sup>以下であって、上記ゴム粒子は発泡粒子の気泡膜の面方向に扁平状に分散しており、気泡膜を厚み方向の断面で見た時に、ゴム粒子が厚み方向に複数、層状に存在し、該ゴム粒子の気泡膜厚み方向の寸法(a)と該ゴム粒子の気泡膜面方向の寸法(b)と、気泡膜厚み寸法(c)との関係が、 $a/c$ が0.01以上、0.2以下であり、 $b/a$ が10以上、70以下である発泡粒子に係る。

【0008】以下、本発明を図面を用いて詳述する。図1は本発明における発泡粒子の気泡膜を厚み方向の断面で見た時の断面を示す模式説明図である。6は発泡粒子、5はゴム粒子のブタジエン系成分部、4はゴム粒子のポリスチレン系成分部、3はポリスチレン系連続相、1は気泡膜断面、2は気泡膜面を示している。aは該ゴム粒子の気泡膜厚み方向の寸法、bは該ゴム粒子の気泡膜面方向の寸法であり、各々最も大きな部分の寸法である。

【0009】図2、図3は気泡膜の模式説明図である。即ち、気泡膜断面(1)は気泡膜(9)の厚み方向の断面であり、気泡膜(9)は発泡粒子断面(7)の気泡(8)を形づくるものである。図3は図2の破線部分の拡大図である。

【0010】ゴム変性ポリスチレン系樹脂の耐割れ性能は樹脂が衝撃を受けた時にマトリックス相に発生する割れの伝播をゴム相が抑えることで発現する。従って、ゴ

ム変性ポリスチレン系樹脂から成る発泡粒子成形体の耐割れ性においても、成形体が衝撃を受けた時に発生する割れの伝播を、その気泡膜中に存在するゴム粒子が抑えることで発現すると考えられる。しかし、樹脂と発泡体気泡膜とでは樹脂連続相中に分散しているゴム粒子の形状、ゴム粒子の配向状態、樹脂の配向状態等が全く異なっており、樹脂と気泡膜とでは耐割れ性に適したゴム相分散構造は異なるものである。

【0011】本発明はポリスチレン系樹脂の連続相に、ポリスチレン系樹脂が小粒子状に内包されたブタジエン系重合体ゴム粒子が分散したゴム変性ポリスチレン系樹脂から成る発泡粒子の気泡膜中でのゴム粒子の分散構造を特定することで、耐割れ性に優れ、発泡剤ガスの保持性にも優れ、高倍発泡させても独立気泡率が高く、成形体外観のよい発泡粒子が得られることを示すものである。

【0012】本発明においては、気泡膜断面におけるゴム粒子の扁平状態を示すアスペクト比( $b/a$ )はランダムに選んだ20個のゴム粒子のアスペクト比の平均値として算出し、その値は10以上70以下が好ましい。また、更に好ましくは10以上40以下である。 $(b/a)$ が10未満であると気泡膜面からゴム粒子が露出しやすくなり、発泡剤ガスの保持性が低下する。また、 $(b/a)$ が70を越えると粒子が扁平になりすぎゴム相が薄くなって亀裂の伝播を抑えにくくなり、発泡体の耐割れ性が低下する。

【0013】本発明においては、 $(a/c)$ は気泡膜厚みと、ランダムに選んだ20個のゴム粒子の $(a/c)$ 値の平均値として算出し、0.01以上0.2以下が好ましい。また、更に好ましくは0.01以上0.1以下である。 $(a/c)$ が0.01未満であるとゴム相が膜厚みに比べ小さくなり、亀裂の伝播を抑えにくくなり、発泡体の耐割れ性が低下する。また、 $(a/c)$ が0.2を越えると気泡膜面からゴム粒子が露出しやすくなり、発泡剤ガスの保持性が低下する。気泡膜断面の気泡膜厚みは好ましくは0.2μm以上10μm以下であり、更に好ましくは0.3μm以上5μm以下である。

【0014】本発明においては、気泡膜を厚み方向の断面で見た時に、ゴム粒子が厚み方向に複数、層状に存在する。層の数は好ましくは、厚み方向に2以上20以下であり、更に好ましくは、2以上10以下である。気泡膜を厚み方向の断面で見た時に、ゴム粒子が厚み方向に複数存在しないものでは亀裂の伝播を抑えにくく割れ易い。

【0015】本発明においては、気泡膜を厚み方向の断面で見たときに、気泡膜厚みを一辺とする正方形内に、少なくともゴム粒子の一部が存在する、ゴム粒子の数が2個以上、70個以下存在することが好ましい。更に好ましくは、5個以上50個以下である。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の値は、以下のようにして測定できる。すなわち、発泡粒子

の切出断面を有する発泡粒子を用意し、2%四酸化オスミウム水溶液に24時間浸漬、蒸留水にて洗浄した後、常温硬化タイプのエポキシ樹脂に包埋、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片を作成し、この切片を電子顕微鏡観察することで、a、b、cの値を明瞭に測定できる。

【0016】気泡膜断面のゴム粒子の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、円、楕円、不定形などとりうる。また、本発明において、発泡粒子の形状は特に限定されるものではなく、例えば、球状、楕円球状、円柱状などがある。

【0017】本発明においては発泡粒子の見掛け密度は $0.012\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.1\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましい。また、更に好ましい範囲は $0.014\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.07$ 以下である。見掛け密度が $0.014\text{ g/cm}^3$ 未満であると、発泡粒子の独立気泡率が低下する上、発泡粒子成形体の強度が低下する。また、見掛け密度が $0.1\text{ g/cm}^3$ を越えると成形体を包装材、緩衝材として使用するには重量的に大きくなり、経済的に不利である。

【0018】本発明において気泡膜断面のゴム粒子が特定の扁平状となるのは、樹脂が発泡する過程即ち、気泡の膨張に伴って、気泡膜が延伸される過程において、連続相であるポリスチレン系樹脂の伸びに伴って、分散相のゴム粒子が適度に延伸されることを意味している。これは連続相ポリスチレン系樹脂と分散相ゴム粒子の発泡過程における両者の粘弾性の組み合わせを特定することで達成される。ゴム成分の粘弾性はゴム成分の架橋度、ゴム成分の分子量等により異なる。また、連続相であるポリスチレン系樹脂の粘弾性は樹脂の分子量等により異なる。本発明においては、該ゴム変性ポリスチレン系樹脂の連続相の極限粘度が $0.6$ 以上 $0.9$ 以下であり、該ゴム変性ポリスチレン系樹脂の架橋ゴム成分の膨潤指数が $6.5$ 以上、 $13.5$ 以下であることが好ましい。ここで言う極限粘度とは換算粘度 $\eta_{sp}/c$ 濃度 $(\text{g/dl})$ 曲線を濃度ゼロに外挿した時の粘度であり、膨潤指数とは $25^\circ\text{C}$ トルエン溶媒中での膨潤指数である。

【0019】連続相の極限粘度が $0.6$ 未満では連続相の分子量が小さく、流動性が大きくなり、樹脂の強度も低下する。また、連続相の極限粘度が $0.9$ を越えるものはゴム変性ポリスチレン系樹脂として製造が難しい。連続相の極限粘度として特に好ましい範囲は $0.65$ 以上、 $0.85$ 以下である。

【0020】架橋ゴム成分の膨潤指数が $6.5$ 未満であると架橋の度合いが高すぎ、発泡の過程でゴム粒子が扁平になりにくい。また、膨潤指数が $13.5$ を越えると架橋度合いが小さく、ゴムとしての伸びが不足し、耐割れ性の発現が劣る。架橋ゴム成分の膨潤指数として特に好ましい範囲は $8.5$ 以上 $12.5$ 以下である。

【0021】本発明において、ゴム相の架橋は以下のよ

うにおこる。即ち、ゴムを溶解させたスチレンモノマー溶液を重合し、重合終了後、未反応モノマーや溶媒の回収のため、減圧下で温度を高温( $150^\circ\text{C}$ 以上)にした時にゴムの架橋がおこる。

【0022】本発明のゴム変性ポリスチレン系樹脂はポリスチレン系樹脂中にゴム粒子を分散させたものである。ゴム粒子をポリスチレン系樹脂中に分散させる方法には、(1)スチレン系モノマーにブタジエン系ゴム成分を溶解させた溶液を重合させ、ポリスチレン系樹脂の連続相中にゴム粒子を分散相として存在させる方法と(2)ポリスチレン系樹脂にブタジエン系ゴム成分を機械的に混合する方法がある。

【0023】(1)の方法はゴム成分を独立したゴム粒子として分散でき、好ましい。(2)の方法ではゴム成分を機械的に混合するため、ゴム成分が不定形になり、微分散せにくく、また、分散が不均一になりやすい。

【0024】また、(1)の方法で得られるゴム粒子を独立したゴム粒子として分散させたゴム変性ポリスチレン系樹脂とブタジエン系ゴム成分とを(2)の方法のように機械的に混合して、ゴム変性ポリスチレン系樹脂を得る方法もある。この場合、機械的に混合するブタジエン系ゴム成分は、(1)の方法で得た独立したゴム粒子成分量を少なくすることが好ましい。また、この時には用いるブタジエン系ゴム成分としては、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましく、更にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体が好ましい。また、混合するブタジエン系ゴム成分は本発明の効果を損なわない程度に混合することが好ましい。例えば、(1)の方法で得られたゴム変性ポリスチレン系樹脂重量 $90$ に対し、ブタジエン系ゴム成分の重量は $10$ 以下にすることが好ましい。

【0025】(1)の方法で得られるゴム粒子の構造には、①ゴム成分を外殻とする粒子内部に単数のポリスチレン系粒子が内包された、いわゆるコアシェル構造と②ブタジエン系成分を外殻とする粒子内部に複数のポリスチレン系粒子が内包された、いわゆるサラミ構造がある。

【0026】本発明のブタジエン系ゴム粒子はコアシェル構造のもの、サラミ構造のもの、あるいは両者の混合物を用いることができる。これらのゴム構造の中では、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のコアシェル構造のもの、及び、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のコアシェル構造のもの $80\text{wt}\%$ 以上とサラミ構造のもの $20\text{wt}\%$ 以下の混合物が特に好ましい。粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のコアシェル構造のゴム粒子は発泡体気泡膜中でゴム成分を均一に分散させることができる。特に発泡倍率が高い発泡粒子では気泡膜厚みが小さくなるため、粒径の小さいゴム粒子は均一分散に好適である。この場合、ゴム粒子の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下である。一方、ゴム粒子がポリスチ

レン系樹脂分を複数内包するサラミ構造ではゴム粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上と比較的大きくなり、気泡膜内でのゴム成分の均一な分散を行いにくい。

【0027】本発明において、発泡前のゴム変性ポリスチレン中のゴム粒子の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、楕円球状、あるいは不定形状のものがとりうる。

【0028】本発明においては、発泡粒子の重量は特に限定されないが、好ましくは発泡粒子一粒当たりの平均重量が $0.2\text{mg}\sim 2\text{mg}$ 、好ましくは $0.4\text{mg}\sim 1.2\text{mg}$ である。ここで、発泡粒子一粒当たりの平均重量とは、ランダムに選んだ200粒の発泡粒子の平均値をいう。

【0029】次に、本発明のポリスチレン系発泡粒子の製造方法について説明する。本発明のゴム変性ポリスチレンから発泡粒子を得る方法で好ましい方法は、以下の工程から成る製造方法である。

【0030】(1) ポリスチレン系樹脂の連続相とブタジエン系ゴム粒子の分散相とからなるゴム変性ポリスチレン系樹脂であって、連続相の極限粘度が $0.6\text{dl/g}$ 以上、 $0.9\text{dl/g}$ 以下であり、ゴム分の膨潤指数が6.5以上、13.5以下であるゴム変性ポリスチレン系樹脂を押出機内で発泡剤を加熱溶融状態で混合する工程。

【0031】(2) 溶融混合物を押出機内において、 $50\text{kg/cm}^2\text{G}$ 以上、 $300\text{kg/cm}^2\text{G}$ 以下の圧力下で、 $130^\circ\text{C}$ 以上の温度下に15分以上保持する工程。

(3) 発泡剤を含浸したゴム変性ポリスチレンを押出機から押出した後、切断し、粒状にする工程。

(4) 得られた発泡性粒子を加熱する工程。

【0032】本発明で用いるゴム変性ポリスチレン系樹脂は塊状重合あるいは塊状懸濁併用重合、照射重合等の通常の方法により製造できる。塊状重合は一般に次の様に実施される。まず、ブタジエン系重合体をスチレン系モノマーに溶解し、この溶液を加熱攪拌しつつ重合させる。

【0033】ブタジエン系重合体としてはポリブタジエン(ローシスポリブタジエン及びハイシスポリブタジエン：ここでローシスポリブタジエンにはシス1-4付加35%、トランス1-4付加52%、1-2付加13%を含む。またハイシスポリブタジエンにはシス1-4付加90~98%、トランス1-4付加1~4%、1-2付加1~6%を含む)、スチレン-ブタジエン共重合体(ランダム及びブロックSBR)、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体等であるが、中でもポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0034】また、スチレン系モノマーは、スチレンの

外、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルメチルスチレン、等の核アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ -アルキル置換スチレン、*o*-クロルスチレン等の核ハロゲン化スチレンであり、単独またはいずれか2種以上の混合物として用いられる。

【0035】本発明において、連続相を形成するポリスチレン系樹脂としては単一モノマーによるホモポリマーのほか、スチレン系モノマー成分が50wt%以上を含むスチレン系共重合ポリマーも用いることができる。共重合モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メチルメタクリレート、無水マレイン酸などがある。

【0036】重合反応時には、溶媒を加えることも出来、その溶剤は芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼンの単独または2種以上の混合物が使用できる。前記重合液は $100\sim 180^\circ\text{C}$ の温度で重合しうるが、品質を高めるために重合開始剤が使用される。

【0037】使用できる重合開始剤として1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等のパーオキシケタール類、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ベンゾイルパーオキサイド等のジアルパーオキサイド類、その他パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類、ケトンパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類がある。

【0038】また、連鎖移動剤としては、例えば $\alpha$ -メチルスチレンジイマー、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、1-フェニルブテン-2-フルオレン、ジベンテン、クロロホルム等のメルカプタン類、テルペン類、ハロゲン化合物等を用いることができる。

【0039】重合反応は、温度 $50\sim 170^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 155^\circ\text{C}$ の範囲で、一定温度あるいは2以上の段階的に漸次昇温(この時の昇温速度は $0.2\sim 2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、より好ましくは $0.4\sim 1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ である。)として行い、所定の転化率まで重合を進めた後、未反応モノマーや溶剤を加熱下での減圧処理等により除去し、ゴム変性ポリスチレン系樹脂を得る。

【0040】この樹脂を連続的に押出し機に供給し、押出し機内で加熱溶融しながら押出機のダイに設けられた細孔より糸状に押し出し、直ちに水を貯えた冷却バスで冷却しつつ上下2本の駆動ロールで挟み、引き取りながら回転式カッターで長さ方向にカットし樹脂粒子を得る。

【0041】分散ゴム粒子をコアシェル型とするためには、重合時に、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いることが好ましい。スチレン系モノマーにスチレン-ブタジエンブロック共重合体を溶解させた溶液を重合するとき、スチレンブロックはマトリックスのスチレン系ポリマー相と親和性が良いため、互いに集ま

り、またブタジエンブロックはブタジエンブロック同士で集まり、コア型を形成すると考えられる。

【0042】分散ゴム粒子をコアシェル型とするために用いるスチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン成分は20～80%が好ましい。分散ゴム粒子をコアシェル構造とするためには、用いるブタジエン系重合体のポリスチレン系樹脂に対する親和性を高める、重合液の粘度を調整する、攪はんの速度と時間を調整する、均質な攪はん装置を用いる等多くの製造条件の選定によって達成される(例えば特開昭60-130613号公報に示される)。

【0043】また、一方、分散ゴム粒子をサラミ型とするためには、重合時に、例えばポリブタジエンを用いることが好ましい。スチレン系モノマーにポリブタジエンを溶解させた溶液を重合する時、分散ゴム粒子内部にスチレン系ポリマーが入り込み、サラミ型を形成すると考えられる。

【0044】また、塊状懸濁併用重合も用いることができる。この方法ではまず前半での反応を塊状で行い、後半の反応を懸濁状態で行うものである。即ち、この方法はブタジエン系重合体をスチレン系モノマーに溶解させた後、前記塊状重合と同じように重合させモノマーの10ないし40%を部分的に重合させた後、この部分的に重合した混合物を懸濁安定剤、界面活性剤の存在下に水性媒体中に攪拌下に分散させ、反応の後半を懸濁重合で完結させ、洗浄、乾燥し必要によりベレットまたは粉末化させるものである。また、得られた樹脂に必要に応じて、染料、滑剤、充填剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤、発泡核剤、紫外線安定剤等の添加剤を加えることができる。

【0045】本発明において、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、及びその成形体を得る方法は次のとおりである。まず、前記で得られたゴム変性ポリスチレン樹脂に発泡剤を含浸させ、発泡性粒子を得る方法としては、押出し含浸法または懸濁含浸法を用いることができる。

【0046】押出し含浸法においては、前記で得られたゴム変性ポリスチレン系樹脂粒子を押出機内で加熱溶融した後、別途押出機に通じる発泡剤供給ラインを通して揮発性発泡剤を圧入して、溶融状態にある樹脂と十分混合し、更に130℃以上の溶融状態で15分以上、好ましくは20分以上滞留させた後、押出機のダイに設けられた細孔より糸状に押し出し、直ちに水を貯えた冷却バスで冷却しつつ上下2本の駆動ロールで挟み、引き取りながら回転式カッターで長さ方向にカットし発泡性樹脂粒子を得る。

【0047】また、水中押出しカット法を用いる事ができる。水中押出しカット法ではカット後の粒子形状が球形になり好ましい。また、130℃以上の溶融状態における押出機内の圧力は好ましくは50～300kg/cm<sup>2</sup> G、より好ましくは100～200kg/cm<sup>2</sup> G

である。圧力が300kg/cm<sup>2</sup> Gを超えると、押出機がコスト高になる。また、300kg/cm<sup>2</sup> G以下では押出速度が小さくなり、生産性がよくない。

【0048】押出し機内で樹脂と発泡剤とを130℃以上の混合溶融状態で、の圧力下で15分以上滞留させることは発泡過程におけるゴム粒子とポリスチレン系樹脂の粘弾性のバランスをとるための方法として有効である。その理由は必ずしも明かではないが、発泡剤がゴム成分あるいはポリスチレン系樹脂部に十分均一に含浸し、ゴム成分が適度に可塑化されるためと考えられる。溶融状態での滞留時間を延長するには押出機とダイとの間に導管を設け導管の長さにより調整することができる。或いは押出量の調整によっても滞留時間を調整することができる。

【0049】また、懸濁含浸法においては、前記で得られたゴム変性ポリスチレン系樹脂粒子を懸濁安定剤、界面活性剤の存在下に水性媒体中に攪拌下に分散させ、発泡剤を含浸させるものである。この方法でも含浸温度と時間を十分に長くすることが大切である。

【0050】本発明で用いられる揮発性発泡剤としては、常圧における沸点が-30～+100℃の範囲にあるもの、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素及びシクロペンタン、ジクロロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素、及び塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ジクロロジフルオロメタン、1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類等を挙げることができる。

【0051】発泡前の発泡性樹脂粒子における、発泡剤の含浸量は、0.3g/mol～1.7g/molの発泡剤を100gのゴム変性ポリスチレン樹脂に含浸させるものが好ましい、0.6g/mol～1.5g/molを100gのゴム変性ポリスチレン樹脂に含浸させるものが更に好ましい。

【0052】次にこの発泡剤の含浸された発泡性樹脂粒子を公知のポリスチレン発泡ビーズ用発泡機でスチームによって発泡させ、発泡粒子とする。発泡条件は加熱温度を95～104℃とし、この温度での発泡保持時間を10～150秒、好ましくは20～60秒とする。

【0053】発泡剤含浸樹脂粒子を温水中でアニール処理した後発泡させ、発泡粒子の気泡の大きさを均一化させることもできる。このようにして得た発泡樹脂粒子を、これも公知のポリスチレン発泡ビーズ用自動成形機に内蔵された成形型内で融着一体化させ、発泡成形体を得ることができる。

【0054】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の樹脂、発泡粒子及び発泡粒子成形体の性質は以下のようにして測定した。



## 【0055】(1) 発泡粒子の見掛け密度

約5gの発泡粒子を小数以下2位でひょう量する。次に、最小目盛単位が $1\text{cm}^3$ である $200\text{cm}^3$ ガラス製メスシリンダーに $50\sim 100\text{cm}^3$ の水を入れ、これにメスシリンダーの口径よりやや小さい円形金網板であって、その中心部に長さが $15\sim 30\text{cm}$ の針金が直立して固定された発泡粒子の押圧具を没し、その時の水位 $H1\text{cm}^3$ を読み取る。次に押圧具を除き、ひょう量した上記発泡粒子をメスシリンダー内に入れ押圧具で完全に水没させた状態で水位 $H2\text{cm}^3$ を読み取り、下記の式により発泡粒子の見掛け密度 $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )を求めた。

$$\rho = W / (H2 - H1)$$

ただし、W：発泡粒子の重量 (g)

H1：発泡粒子を入れる前の水位 ( $\text{cm}^3$ )

H2：発泡粒子を水没した後の水位 ( $\text{cm}^3$ )。

## 【0056】(2) 発泡粒子成形体のかさ密度

JIS K 6767に準拠して以下の式により発泡粒子成形体のかさ密度D ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )を求めた。

$$D = G / V$$

ただし、G：発泡粒子成形体の重量 (g)

V：発泡粒子成形体の体積 ( $\text{cm}^3$ )

Vは成形体の一部を直方体に切出し、直方体のタテ、ヨコ、高さ法を測定し、「タテ」×「ヨコ」×「高さ」により算出したものである。測定用具、及び精度はJIS K 6767による。

## 【0057】(3) 独立気泡率

見掛け密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) が既知の発泡粒子である発泡体約 $24\text{cm}^3$ の真の容積を東芝・ベックマン株式会社製空気比較式比重計930形を用いて測定し、次式より独立気泡率〔S, (%)〕を算出する (ASTM D-2856)。

$$S = (Vx - W / \rho) \times 100 / (Va - W / \rho) \quad (\%)$$

Vx：発泡体を構成する基材樹脂の容積と、発泡体内の独立気泡部分の気泡全容積との和 ( $\text{cm}^3$ )

Va：発泡体を構成する基材樹脂の容積と、発泡体内の独立気泡部分と連通気泡部分の気泡全容積との和 ( $\text{cm}^3$ )

W：発泡体内の発泡剤ガスを空気と十分置換させ、発泡剤ガスの含量が $0.5\text{wt}\%$ 以下になった発泡体の重量 (g)

$\rho$ ：発泡体の基材樹脂の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

記号 評価尺度

◎ 独立気泡率90%以上

○ 85%以上90%未満

△ 80%以上85%未満

× 80%未満。

## 【0058】(4) ゴム粒子の平均粒子径および粒子径分布

重合工程で得られたゴム変性ポリスチレン系樹脂の超薄

切片を四酸化オスミウム染色し、電子顕微鏡で撮影した写真中のゴム粒子500個の粒子径を測定し、次式により算出する。

D：平均粒子径

$$D = \sum n_i \cdot D_i / n_i$$

R：粒子径分布

$$D1 = \sum n_i \cdot D_i / n_i$$

$$D2 = \sum n_i \cdot (D_i)^4 / n_i \cdot (D_i)^3$$

$$R = D2 / D1$$

ここで、 $D_i$ は $0.1\mu\text{m}$ 単位 (小数2位以下を四捨五入) で測った粒径の値である。また、 $n_i$ は粒径が $D_i$ となる粒子の個数である。また、ゴム粒子の断面形状が円形でない、不定形の場合の粒径の求め方は、まず断面形状の最大径 $L1$ を求め、次に $L1$ の中心点を通る断面径の最小径 $L2$ を求め、 $(L1 + L2) / 2$ をゴム粒子の粒径とする。

【0059】(5) ゴム変性ポリスチレンの極限粘度値  
ゴム変性ポリスチレン発泡粒子1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、 $25^\circ\text{C}$ で2時間振とうし、 $5^\circ\text{C}$ 、 $18000\text{rpm}$ で30分間遠心分離する。上澄み液を取り出し、メタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0060】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度 $0.5\text{g}/\text{dl}$ の溶液とし、この溶液10mlをキャノン・フェンスケ型粘度計に入れ、 $30^\circ\text{C}$ で、この溶液流下秒数 $t_1$ を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 $t_0$ を測定し、以下の数式により換算粘度 $\eta_{sp}/c$ を算出した (ポリマー濃度 $0.5\text{g}/\text{dl}$ の換算粘度)。

$$\eta_{sp}/c = (t_1 - t_0) / (t_0 \cdot c)$$

ただし、 $c$ はポリマー濃度 ( $\text{g}/\text{dl}$ ) である。次に、 $c$ が $1.0\text{g}/\text{dl}$ 、 $1.5\text{g}/\text{dl}$ の時の換算粘度を同じようにして求める。更に、換算粘度 $\eta_{sp}$ とポリマー濃度の関係式をポリマー濃度ゼロに外挿した時の粘度である極限粘度 $[\eta]$ を求める。

【0061】(6) ゴム変性ポリスチレンの膨潤指数  
ゴム変性ポリスチレン発泡体約 $0.5\text{g}$ にトルエン30mlを加え、 $25^\circ\text{C}$ で24時間浸漬後、5時間振とうし、 $5^\circ\text{C}$ 、 $18,000\text{rpm}$ で1時間遠心分離する。上澄み液をデカンテーションして除いた後、新たにトルエン30mlを加え、 $25^\circ\text{C}$ で1時間振とうし、 $5^\circ\text{C}$ 、 $18,000\text{rpm}$ で1時間遠心分離する。上澄み液を除き、重量をひょう量する ( $W1$ )。その後、 $100^\circ\text{C}$ 、2時間真空乾燥し、残留物の重量をひょう量する ( $W2$ )。

【0062】次式により膨潤指数B (%)を算出する。

$$B = 100 \times (W1 - W2) / W2$$

## 【0063】(7) 発泡剤保持性能

発泡性粒子を発泡機にて発泡させ、見掛け密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ の発泡粒子とした後、該発泡粒子を $23^\circ\text{C}$



の乾燥した容器内におよそ24時間放置し、発泡粒子表面及び内部の湿分を除いた後取り出し、直ちに発泡剤含有量の測定法によって発泡剤含有量を確認した。発泡剤含有量の測定法は以下の通りである。約5gの発泡粒子を0.01g単位の精度で重量を測る。その発泡粒子を容積が1000cm<sup>3</sup>であるガラスフラスコに入れる。更に、発泡粒子の入ったガラスフラスコの重量を0.01g単位で測定する。そして、180℃で60mmHg（絶対圧）下で、60分減圧脱気する。そして、脱気されたガラスフラスコを取出し、室温に冷却し、大気圧下に戻した後、重量を測定する。発泡剤含有量は次の式で求められる。

【0064】

$$G = 100 \times (G_1 - G_2) / (G_1 - G_0)$$

ここで、G<sub>0</sub>はガラスフラスコの重さ、G<sub>1</sub>は減圧脱気前の発泡粒子とガラスフラスコの合計重量、G<sub>2</sub>は減圧\*

記号	表面の空隙数
◎	0~2
○	3~5
△	6~10
×	11~

【0067】(9) 実用緩衝落下試験

JIS-Z-0202に準じ、包装貨物の落下試験を行う。図4に示すように、被包装体(14)を4つのゴム変性ポリスチレン樹脂発泡体のパッド即ち、パッド(10)、パッド(11)、パッド(12)、パッド(13)で緩衝包装する。発泡体のかさ密度が0.033g/cm<sup>3</sup>、0.018、0.023、0.040g/cm<sup>3</sup>の時は、被包装体の重量は各々30kg、10kg、20kg、35kgとした。パッドは被包装体が前後左右上下の六つのパッド面から受ける静的応力が各々0.08~0.12kg/cm<sup>2</sup>となるように形状設計されたものを用いる。更に緩衝包装された被包装体をそのまま段ボール箱(17)に収納する。

記号	評価尺度
◎	4つパッドがすべてaまたはbまたはcで、かつaまたはbが2つ以上ある。
○	上記以外であり、4つがaまたはbまたはc
△	上記2項以外であり、4つの中にdがありeはない。
×	上記3項以外の全て。

【0071】(10) 総合評価

耐割れ緩衝係数、成形体外観、実用緩衝落下試験の評価★

記号	評価尺度
◎	全ての評価において◎の評価であること
○	上記以外であつて全ての評価において○以上の評価であること
△	上記2項以外であつて全ての評価において△以上の評価であること
×	上記3項以外の全ての評価であること

【0072】実施例1

(ゴム変性ポリスチレン樹脂の調製) ブタジエン成分が60wt%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合

\* 脱気後の発泡粒子とガラスフラスコの合計重量である。

【0065】さらに3時間毎に同様の方法で発泡剤含有量を確認し、発泡剤含有量が4(g/100g樹脂)から2(g/100g樹脂)まで半減する時の所要時間を確認し、以下の様に発泡剤保持性能を求めた。見掛け密度が0.018、0.023、0.040g/cm<sup>3</sup>の発泡粒子についても同様に評価した。

記号 所要時間(時間)

◎	100以上
○	75以上100未満
△	60以上75未満
×	60未満。

【0066】(8) 成形体外観

成形体表面25cm<sup>2</sup> 当たりに観察される粒子間隙数であつて、粒子サイズの1/2以上の空隙数を測定し、その値により、以下の尺度で評価する。

備考

◎	成形体外観が非常に良好
○	成形体外観がほぼ良好
△	成形体外観がやや不良
×	成形体外観が不良。

※【0068】包装体の落下は、まず段ボール箱の角(1

5)を下方に向けた落下を行う。この場合にはパッド(10)が最も大きな荷重を受ける。次に段ボール箱の3稜(16)を下方に向けた落下を各々1回ずつ行い、更に段ボール箱の6面の各々を下方に向けた落下を各々1回ずつ行った後、段ボール箱を開け4つのパッドの損傷状態を観察する。

【0069】パッドの損傷状態をa:全く割れ無し、b:局部の小クラック、c:成形体厚みの半分程度の中クラック、d:大クラック、e:バラバラ状態、の区分で評価する。

【0070】更に、6面落下後における4つのパッドの損傷状態により以下の評価尺度で求めた。

★結果により、以下の尺度で評価する。

体をスチレンモノマーに溶解させ12wt%溶液とした。この溶解した溶液100重量部にエチルベンゼン50重量部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロ

ヘキサン0.05重量部及び $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.05重量部を添加し重合原料液を調製する。重合原料液を重合器に送り重合を行った。

【0073】重合温度を105℃で3時間、温度を上げ130℃で2時間、更に温度を上げ145℃で1時間重合させた後、得られた重合液を加熱真空下の脱揮装置に送り未反応スチレンモノマー及びエチルベンゼンを除去して、重合体を得た。得られた重合体を押出し機に供給し、ダイの細孔からストランドを引き、直ちに水冷した後ベレット状に切断した。得られた樹脂をHIPS-1とした。HIPS-1のブタジエン成分の含有量をスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレンのマス

バランスから算出したところ、9wt%であった。  
【0074】HIPS-1をポリスチレン樹脂と混合した後30mm $\phi$ 単軸押し出し機中で熔融混合させた。得られた樹脂をHIPS-2とした。HIPS-2のブタジエン成分の含有量を測定したところ7wt%であった。またスチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレンモノマー溶液濃度を14.5%とした外は、HIPS-1と同様の重合を行い、HIPS-3を得た。HIPS-3のブタジエン成分量は10.5%であった。HIPS-1、2、3中に分散しているゴム粒子はコアシェル型で、いずれも平均粒径は0.2 $\mu$ mであった。また、各々の連続相樹脂の極限粘度値（以下 $[\eta]$ で表す）、架橋ゴム成分の膨潤指数（以下SWIで表す）等は表1に示す通りであった。更に、表2に後記の比較例で用いた樹脂についても示す。

【0075】（発泡性粒子の調製）上記HIPS-1を発泡剤の加圧供給装置を持ち、かつその加圧供給装置からの接続ラインが押出機のシリンダー内の熔融混練部に通じるように連結され、さらに前頭部に樹脂の冷却装置と多数の流出孔（直径0.7mm）を持つダイ装置を備えた押出含浸装置に供給し、押出機内で熔融させつつ、発泡剤の加圧供給装置からイソペンタンを樹脂100g量について0.13gモル量比率にポンプで一定量ずつ加圧供給し、樹脂と混練混合し、更に130℃の熔融状態に20分滞留させた後、冷却装置で適温に冷却しダイ装置に設けられた多数の細孔より60℃の水中に押し出つつ回転式カッターでカットし、発泡性樹脂粒子を得た。得られた粒子の平均粒径は1.1mmであった。HIPS-2、3についても同様にして発泡性樹脂粒子を得た。

【0076】（予備発泡及び型内成形）得られた発泡性樹脂粒子をスチーム発泡機で発泡させた。発泡させるためのスチームの加熱条件は次の通りである。まず、発泡機内をスチームで予熱した後、発泡性粒子を仕込み、スチームを導入した。20秒かけて発泡機内のエアーを、オリフィスを設けたバージ用配管から追い出しつつ、スチームを機内に満たし、機内温度を102℃とした（ゲージ圧：0.1kg/cm<sup>2</sup>G）。更に、102℃に1

7秒間保持した後、スチームをバージした。

【0077】発泡機から回収した発泡粒子を20℃の室内で24時間熟成した。得られた発泡粒子は見掛け密度が0.033g/cm<sup>3</sup>であった。HIPS-1、HIPS-2、HIPS-3粒子の1粒当たりの平均重量は、各々0.70mg、0.68mg、0.69mgであった。この発泡粒子の気泡膜断面を電子顕微鏡で観察した。観察されたb/a値、a/c値、および気泡膜断面におけるゴム粒子の層状構造の有無、発泡剤保持性、独立気泡率を表3に示す。また、HIPS-1、2、3で得られた発泡粒子の気泡膜を厚み方向の断面で見たときに気泡膜厚みを一辺とする正方形内に少なくともゴム粒子の一部が存在する、ゴム粒子の数（以下、NR）は各々、20個、16個、24個であった。また、得られた発泡粒子を発泡スチロール用の成形機に内蔵された成形型内で融着一体化させ、密度が0.020g/cm<sup>3</sup>、所定の形状をした、30kgのCRTモニター梱包用緩衝包装材を成形した。

【0078】（成形体の耐割れ性、外観評価）得られた成形体の実用落下割れ性、及び外観の粒子間空隙数を評価した。結果を表3に示す。いずれも良好なものであった。

#### 【0079】実施例2

ハイスチレンブタジエンゴムをスチレンモノマー中に溶解し、9.5wt%の溶液とした。この溶液100重量部に1,1-ビス（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）シクロヘキサン0.04重量部、0.06重量部の $\alpha$ -ブチルメルカプタンを添加し、攪拌しながら110℃で重合を開始し4時間後、135℃で2時間、更に150℃で2時間と順次昇温させ重合を行った。最終的に重合液を加熱真空下の脱揮装置に送り未反応スチレンを除去し重合体固形物HIPS-4を得た。HIPS-4樹脂中のブタジエン成分は12.3wt%、 $[\eta]$ は0.80、SWIは9.5であった。また分散ゴム粒子はサラム構造で平均粒径は1.3 $\mu$ mであった。ポリブタジエンのスチレンモノマー中濃度を5.5wt%とし、重合温度条件を変えた外は、HIPS-4と同様の重合を行いHIPS-5を得た。HIPS-5の性状を表1に示す。

【0080】HIPS-4及び5を実施例1で用いたものと同様の押出含浸装置に供給し、押出機内で熔融させつつ、イソペンタンを樹脂100g量について0.13gモル量比率にポンプで一定量ずつ加圧供給し、樹脂と混練混合し、更に130℃の熔融状態に25分滞留させた後、冷却装置で適温に冷却しダイ装置に設けられた多数の細孔より60℃の水中に押し出つつ回転式カッターでカットし、発泡性樹脂粒子を得た。

【0081】得られた発泡性樹脂粒子を実施例1と同様に発泡、熟成させ、見掛け密度が0.033g/cm<sup>3</sup>の発泡粒子とした。得られた発泡粒子の平均重量は0.75mgであった。この発泡粒子の性状を表3に示す。

また、発泡粒子のNRはHIPS-4のものが7個、HIPS-5のものが6個であった。また、得られた発泡粒子を実施例1と同様にして成形し、密度が $0.020\text{ g/cm}^3$ 、所定の形状をした、 $30\text{ kg}$ のCRTモニター梱包用緩衝包装材を成形した。得られた成形体の性能を表2に示した。いずれも良好なものであった。

#### 【0082】実施例3

ブタジエン成分が $60\text{ wt}\%$ であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体をスチレンモノマーに溶解させ、 $12\text{ wt}\%$ の溶液とした。この溶液を攪拌下で重合することによって得た平均粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ でコアシェル構造を有し、樹脂中のブタジエン成分が $9\text{ wt}\%$ のゴム変性ポリスチレン(I)と、 $1-4$ シス含量が $96\%$ のハイスポリブタジエンをスチレンモノマーに溶解させ、 $9\text{ wt}\%$ とした。この溶液を攪拌下で重合することによって得た平均粒子径が $1.4\text{ }\mu\text{m}$ でサラミ構造を有し、樹脂中のブタジエン成分が $12\text{ wt}\%$ のゴム変性ポリスチレン(II)とを(I)9対(II)1の比率で混合し、得られた樹脂をHIPS-6とした。

【0083】平均粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ でコアシェル構造を有し、樹脂中のブタジエン成分が $8\text{ wt}\%$ のゴム変性ポリスチレン(III)と、平均粒子径が $1.7\text{ }\mu\text{m}$ でサラミ構造を有し、樹脂中のブタジエン成分が $8\text{ wt}\%$ のゴム変性ポリスチレン(IV)とを(III)8対(IV)2の比率で混合し、得られた樹脂をHIPS-7とした。HIPS-6、7を用いて実施例1と同様に発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体を作製し、その性状、性能を表3に示す。いずれも良好なものであった。発泡粒子の平均重量はHIPS-6、HIPS-7で各々 $0.64\text{ mg}$ 、 $0.62\text{ mg}$ であった。

#### 【0084】実施例4

HIPS-1を用い、実施例1と同様にして発泡剤を含浸させた発泡性粒子を作製した。得られた発泡性樹脂粒子を $102^\circ\text{C}$ 保持時間を30秒(条件1)、20秒(条件2)、15秒(条件3)とした外は、HIPS-1と同様の条件で発泡させ、見掛け密度が $0.018\text{ g/cm}^3$ (条件1)、 $0.023\text{ g/cm}^3$ (条件2)、 $0.040\text{ g/cm}^3$ (条件3)の発泡樹脂粒子を作製した。見掛け密度 $0.018\text{ g/cm}^3$ の発泡粒子を実施例1と同様の金型で成形し、かさ密度 $0.11\text{ g/cm}^3$ の成形体を得た。また、見掛け密度 $0.023\text{ g/cm}^3$ の発泡粒子からはかさ密度 $0.14\text{ g/cm}^3$ の成形体を得た。見掛け密度 $0.040\text{ g/cm}^3$ の発泡粒子からはかさ密度 $0.24\text{ g/cm}^3$ の成形体を得た。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表4に示す。

#### 【0085】実施例5

HIPS-4を用い、実施例4と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表4に示す。

#### 【0086】比較例1

ゴム変性ポリスチレンの $[\eta]$ が $0.52$ 、SWIが $10.5$ であるHIPS-8を用いた他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表5に示す。得られた発泡粒子の平均重量は $0.65\text{ mg}$ であり、発泡粒子気泡膜の $b/a$ 値は $8$ であり、発泡粒子のガス保持性、成形体の耐割れ性、外観は劣るものであった。

#### 【0087】比較例2

10 ゴム変性ポリスチレンの $[\eta]$ が $0.92$ 、SWIが $8.5$ であるHIPS-9を用いた他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表5に示す。得られた発泡粒子の平均重量は $0.68\text{ mg}$ であり、成形体の耐割れ性はやや劣るものであった。

#### 【0088】比較例3

20 ゴム変性ポリスチレンの $[\eta]$ が $0.85$ 、SWIが $4.5$ であるHIPS-10を用いた他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表5に示す。得られた発泡粒子の平均重量は $0.70\text{ mg}$ であり、発泡粒子気泡膜の $b/a$ 値は $7$ であり、発泡粒子のガス保持性、成形体の耐割れ性、外観は劣るものであった。

#### 【0089】比較例4

30 ゴム変性ポリスチレンの $[\eta]$ が $0.62$ 、SWIが $14.5$ であるHIPS-11を用いた他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表5に示す。得られた発泡粒子の平均重量は $0.68\text{ mg}$ であり、成形体の耐割れ性、外観はやや劣るものであった。

#### 【0090】比較例5

HIPS-1、4、6を用い、押出し含浸時の $130^\circ\text{C}$ 滞留時間を5分とした他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表5に示す。得られた発泡粒子の平均重量はHIPS-1、4、6で各々 $0.70\text{ mg}$ 、 $0.69\text{ mg}$ 、 $0.70\text{ mg}$ であり、発泡粒子気泡膜の $b/a$ の値はHIPS-1、4、6で各々 $7$ 、 $6$ 、 $7$ であり、発泡粒子、成形体の性能はやや劣るものであった。

#### 40 【0091】比較例6

ゴム変性ポリスチレンの粒子平均ゴム粒径が $0.12\text{ }\mu\text{m}$ であるHIPS-12を用いた他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表6に示す。得られた発泡粒子の平均重量は $0.70\text{ mg}$ であり、発泡粒子気泡膜の $a/c$ 値は $0.009$ であり、成形体の耐割れ性は劣るものであった。

#### 【0092】比較例7

50 ゴム変性ポリスチレンのゴム粒子平均ゴム粒径が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ であるHIPS-13を用いた他は実施例1と同様

にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表6に示す。得られた発泡粒子の平均重量は0.75mgであり、発泡粒子気泡膜のa/c値は0.21であり、発泡粒子、成形体の性能は劣るものであった。

#### 【0093】比較例8

HIPS-1をポリスチレン樹脂と混合した後押し出し機中で熔融混合させた。得られた樹脂をHIPS-14とした。HIPS-14のブタジエン成分の含有量を測定したところ3wt%であった。HIPS-14を用いた他は実施例1と同様にして発泡粒子、成形体を作製した。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表6に示す。得られた発泡粒子の平均重量は0.66mgであり、発泡粒子の気泡膜断面におけるゴム粒子は層状構造

を成しておらず、成形体の耐割れ性はやや劣るものであった。

#### 【0094】比較例9

HIPS-10を用いた他は実施例4と同様にして見掛け密度が0.018g/cm<sup>3</sup>、0.023g/cm<sup>3</sup>、0.040g/cm<sup>3</sup>の発泡樹脂粒子、及びかさ密度0.11g/cm<sup>3</sup>、0.14g/cm<sup>3</sup>、0.24g/cm<sup>3</sup>の成形体を得た。各々の発泡粒子、成形体の性状、性能を表6に示す。得られた発泡粒子の平均重量はいずれも0.72mgであり、気泡膜断面のb/a値はいずれも10未満であり、成形体の性能は劣ったものであった。

#### 【0095】

#### 【表1】

HIPS No.	連続相極限粘 度 [η]	架橋ゴム粒子 膨潤指数	ゴム粒子形状	ゴム粒子平均 粒径 (μm)	ブタジエン成 分 (wt%)	ゴム粒子の粒 径分布R
HIPS-1	0.68	10	コアシェル	0.2	9.0	1.2
HIPS-2	0.82	8.5	コアシェル	0.2	7.0	1.2
HIPS-3	0.69	11.5	コアシェル	0.2	10.5	1.2
HIPS-4	0.80	9.5	サラミ	1.3	12.3	1.5
HIPS-5	0.83	9.0	サラミ	2.1	7.5	1.5
HIPS-6	0.65	8.5	コアシェル/サラミ	0.3	9.2	1.7
HIPS-7	0.77	6.5	コアシェル/サラミ	0.4	8.0	1.8

[0096]

21

(12)

特開平7-11043

22

\* \* [表2]

	HIPS No.	連続相極限粘 度 $[\eta]$	架橋ゴム粒子 膨潤指数	ゴム粒子形状	ゴム粒子平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ブタジエン成 分 (wt%)	ゴム粒子の粒 径分布 R
比較例用 樹脂	HIPS-8	0.52	10.5	コアシェル	0.2	9.0	1.2
	HIPS-9	0.92	8.5	コアシェル	0.2	9.0	1.2
	HIPS-10	0.85	4.5	コアシェル	0.2	9.0	1.2
	HIPS-11	0.62	14.5	コアシェル	0.2	9.0	1.2
	HIPS-12	0.63	12.5	コアシェル	0.12	8.5	1.2
	HIPS-13	0.65	9.0	サラミ	3.3	10	1.6
	HIPS-14	0.84	8.5	コアシェル	0.2	3.0	1.2

[0097]

[表3]

	HIPS No.	発泡粒子					性 能			
		発泡密度 ( $g/cm^3$ )	気泡膜断面			ガス保持性 (hrs)	発泡粒子		成 形 体	
			b/a	a/c	ゴム粒子複 数層構造		独立気泡率 (%)	耐割れ性	外観空隙 数	総合 評価
実施例1	1	0.033	15	0.04	有	◎ 120	◎ 92	◎ c b b b	◎ 1	◎
	2	0.033	16	0.04	有	◎ 140	◎ 94	◎ c c b b	◎ 1	◎
	3	0.033	16	0.04	有	◎ 100	◎ 90	◎ c c b b	◎ 2	◎
実施例2	4	0.033	14	0.10	有	○ 80	◎ 92	◎ c c b b	○ 4	○
	5	0.033	14	0.12	有	○ 75	◎ 91	○ c c c c	○ 5	○
実施例3	6	0.033	16	0.05	有	◎ 100	◎ 93	◎ c c b b	◎ 2	◎
	7	0.033	12	0.08	有	◎ 100	◎ 90	◎ c c b b	◎ 2	◎

[0098]

[表4]

	HIPS No.	発泡粒子				性 能			
		見掛け密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	気泡断面			発泡粒子		成 形 体	
			b/a	a/c	ゴム粒子複 数層構造	ガス保持性 (h r a)	独立気泡率 (%)	耐割れ性	外観空隙 数
実施例4	1	0.018	31	0.05	有	◎ 100	◎ 90	○ c c c c	○ 5
	1	0.023	26	0.05	有	◎ 110	◎ 92	○ c c c b	○ 4
	1	0.040	12	0.04	有	◎ 120	◎ 95	◎ b b b b	◎ 1
実施例5	4	0.018	28	0.18	有	○ 90	△ 80	○ c c c c	△ 8
	4	0.023	18	0.14	有	◎ 100	○ 85	○ c c c b	△ 6
	4	0.040	12	0.09	有	◎ 110	◎ 95	◎ b b b b	◎ 2

[0099]

[表5]



	HIPS No.	発泡粒子				性 能			
		発泡粒子			発泡断面	発泡粒子		成 形 体	
		見掛け密度 (g/cm <sup>3</sup> )	b/a	a/c		ガス保持性 (hrs)	独立気泡率 (%)	耐割れ性	外観空疎数
比較例1	8	0.033	8	0.06	有	△ 60	○ 88	xeddc	△ 7
比較例2	9	0.033	38	0.02	有	○ 80	◎ 92	△dddd	○ 5
比較例3	10	0.033	7	0.06	有	x 55	○ 87	xeddc	△ 8
比較例4	11	0.033	43	0.02	有	△ 60	△ 85	△dddd	△ 9
比較例5	1	0.033	7	0.04	有	△ 70	◎ 90	△ccdd	○ 4
	4	0.033	6	0.08	有	△ 60	○ 88	△dddd	△ 8
	6	0.033	7	0.04	有	△ 65	◎ 90	△ccdd	○ 4

[0100]

[表6]

	HIPS No.	発泡粒子			性 能			
		見掛け密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	気泡膜断面		発泡粒子		成 形 体	
			b/a	a/c	ゴム粒子複 数層構造	ガス保持性 (hrs)	独立気泡率 (%)	耐割れ性
比較例6	12	0.033	35	0.009	有	◎ 100	◎ 92	xeddd
比較例7	13	0.033	18	0.21	有	△ 60	x 78	xeddd
比較例8	14	0.033	16	0.04	無	◎ 120	◎ 94	xeddd
比較例9	10	0.018	9	0.21	有	△ 65	△ 82	△ddcc
	10	0.023	8	0.15	有	△ 70	△ 84	△ddcc
	10	0.040	7	0.15	有	○ 80	◎ 92	○ccccc
								△
								○ 5
								x
								x
								x
								x
								△
								○ 5
								○

## 【0101】

【発明の効果】本発明のゴム変性ポリスチレン系樹脂からなる発泡粒子を用いて成形した成形体は、比較的重量が大きく、衝撃頻度が高いと予想される包装貨物用の緩衝材として好適に用いられる。成形体は耐割れ性に優れていることから緩衝材の使用量を削減できる。また、ゴム成分配合による柔軟性を生かし、家屋や槽類の断熱材としても有用である。本発明の発泡粒子及びその発泡粒子成形体は汎用設備を用いて、比較的安価に製造でき、しかも発泡粒子の発泡剤ガス保持性が良く、従って発泡粒子の膨脹能が大きいため成形体の外観が良好である等の優れた性能を持ち、さらに使用済み成形体を汎用のスチロールを違和なく混合リベット化できる等の利点を持

つ。このように本発明の発泡粒子は発泡体成形加工分野において極めて有用なものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における気泡膜断面でのゴム粒子の分散状態を示す模式説明図である。

【図2】本発明の発泡粒子の断面状態を示す模式説明図である。

【図3】図2の破線部分の拡大図である。

【図4】本発明における実用落下テストの包装形態を示す模式説明図である。

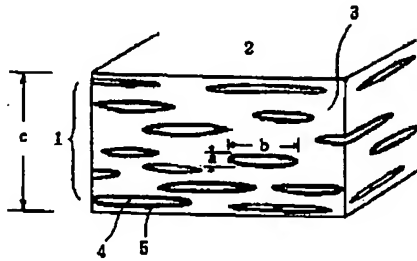
## 【符号の説明】

- 1 気泡断面図
- 2 気泡膜面

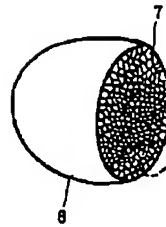
31

- 3 ポリスチレン形連続相
- 4 ゴム粒子のポリスチレン系成分部
- 5 ゴム粒子のブタジエン系成分部
- 6 発泡粒子

【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

